

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

107069087

REC'D	16 AUG 2000
WIPO	PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP00/5879

Bescheinigung

4

Die Ticona GmbH in Kelsterbach/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Emissionsarme eingefärbte Polyoxymethylen-Formmassen"

am 6. August 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 L, C 08 J und C 08 K der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 3. April 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 36 715.9

Emissionsarme eingefärbte Polyoxymethylen-Formmasse

Die vorliegende Erfindung betrifft eingefärbte Polyoxymethylen-Formmassen, die zur Herstellung von emissionsarmen farbigen Formteilen verwendet werden kann.

Seit ihrer Markteinführung vor etwa 35 Jahren haben sich Polyoxymethylene (POM) als äußerst nützliche technische Werkstoffe in vielen Anwendungen durchgesetzt. Besonders als Konstruktionswerkstoff im Automobilbau und in der Elektroindustrie findet POM breite Anwendung. Beispiele hierfür sind in den anwendungstechnischen Broschüren der POM-Hersteller zu finden.

POM-Copolymere und ihre Herstellung sind bereits bekannt (Sabel et al. in Becker/Braun Hrsg., Kunststoff-Handbuch Band 3/1, München-Wien, 1992). So ist bereits bekannt, daß Trioxan unter Verwendung von kationisch aktiven Initiatoren mit zyklischen Ethern copolymerisierbar ist. Als kationisch wirkende Initiatoren werden üblicherweise Lewissäuren wie BF_3 , starke Protonensäuren wie Perfluoralkansulfonsäuren, HClO_4 oder Heteropolysäuren eingesetzt. Als Comonomer wird üblicherweise Ethylenoxid oder das zyklische Formal von Ethylenglykol, Butandiol oder Diethylenglykol verwendet.

Es ist bekannt, daß das bei der Polymerisation gebildete POM-Copolymer zur Desaktivierung des Initiators in einem protischen, flüssigen Medium suspendiert wird, wobei oft im gleichen Prozeßschritt instabile Kettenenden eliminiert werden (DE 3703790, DE 3738632, EP 0137305). Die instabilen Kettenenden können bekanntlich auch in homogener Lösung bei 120 °C bis 220 °C abgebaut werden (Kunststoff-Handbuch, p. 316). Als Lösungsmittel sind Wasser und organische Lösungsmittel, insbesondere niedere Alkohole, Trioxan oder Dioxolan, oder Mischungen aus Wasser und organischen Lösungsmitteln geeignet. Nach dem Abbau der instabilen Kettenenden wird das Polymer ausgefällt, gewaschen und getrocknet.

Produkte aus POM-Copolymeren werden seit langem kommerziell hergestellt und

für technische Bauteile verwendet. Dabei wird von POM-Formmassen ein bestimmtes Niveau an mechanischen Eigenschaften wie Steifigkeit, Härte und Zähigkeit gefordert, das den Einsatz dieser Materialien für technische Bauteile wie Zahnräder, Hebel und viele andere erst möglich macht. Die in den Broschüren der Hersteller von POM-Copolymeren veröffentlichten Werte für die Streckspannung liegen zwischen 60 und 70 N/mm². Für den Zug-E-Modul von unmodifizierten Copolymeren findet man dort Werte zwischen 2400 und 3100 N/mm². Für die Kerbschlagzähigkeit bei 23 °C findet man Werte zwischen 4 und 12 mJ/mm².

Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften von POM-Formmassen besteht das Bedürfnis, für diese Materialien weitere Anwendungsfelder zu erschließen. Neben der Einhaltung des mechanischen Eigenschaftsprofils wird nun zunehmend gefordert, daß Formteile nur noch geringe Emissionen an Restmonomeren oder sonstigen flüchtigen Bestandteilen aufweisen dürfen. Die Automobilindustrie als einer der wichtigsten Märkte für Produkte aus POM hat dazu spezielle Analysenmethoden entwickelt, beispielsweise die VDA Empfehlung Nr. 275, Dokumentation Kraftfahrwesen e.V. Juli 1994.

Aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften besteht ferner das Bedürfnis, Polyoxymethylene auch für Sichtteile einzusetzen und für das Material weitere Anwendungsfelder zu erschließen. Hierfür ist es aber oft erforderlich, das Material optisch, d.h. farblich anzupassen. Zu diesem Zweck werden den POM-Formmassen Farbmittel in Form von Pigmenten oder polymerlöslichen Farbstoffen beigemischt.

Es ist nun allgemein bekannt (Damm, W. und Herrmann, E., in Gächter, Müller: Plastic Additives, 3. Ausgabe 1989, S. 730), daß gerade POM besonders schwierig einzufärben ist. Die Empfindlichkeit dieses Materials gegen Fremdstoffe, besonders wenn diese säurehaltig sind oder saure Gruppen aufweisen, was bei Farbmitteln oft der Fall ist, führt dazu, daß bei der Verarbeitung Materialabbau mit nachfolgender Formaldehydfreisetzung auftreten kann, was die unbeschränkte Einsetzbarkeit des Materials stark beeinträchtigt. Aus den genannten Gründen kann bisher nur eine begrenzte Anzahl von Farbmitteln zur Einfärbung von POM verwendet werden, ohne daß eine Beeinträchtigung der Produkt- und Materialeigenschaften erfolgt. Um den

Materialabbau in eingefärbten POM-Formmassen zu unterdrücken, werden im allgemeinen Stabilisatoren zugesetzt. Aber auch der Zusatz an Stabilisatoren konnte bislang dem Mangel der hohen Emission nicht abhelfen. Zudem führen viele Stabilisatoren zu einer Beeinträchtigung anderer geforderter Materialeigenschaften, beispielsweise zur Veränderung des mechanischen Eigenschaftsprofil, zur Bildung von Formbelag, Beeinträchtigung der Heißlichtechtheit, oder zu inhomogener Farbmittelverteilung.

Es wird seit langem versucht, diese Nachteile zu umgehen.

In JP 08208946 wird zu einer pigmentierten Polyacetal-Formmasse Dicyandiamid als Stabilisator zugegeben. Dadurch wird erreicht, daß der Formaldehyd-Geruch beim Spritzgießen ohne Verlust der physikalischen Eigenschaften verringert wird; allerdings ist bekannt, daß Dicyandiamid zur Formbelagsbildung neigt.

In JP-04077528 wird die Verwendung von POM als Trägermaterial für Pigmente beschrieben. Hier werden dem Gemisch zusätzlich noch Polyamid 6 und Borsäureester als Dispergiermittel beigemischt. In KR-9308188 ist der Einsatz von POM als Carrier für Leitfähigkeitsruß beschrieben.

Obwohl die Verwendung von POM als Trägermaterial für Pigmente wie oben angegeben bereits bekannt ist, wurde bislang dem bestehenden Mangel der chemischen Instabilität und nachfolgenden Formaldehydabspaltung bei der Verarbeitung und aus Formteilen bei gleichzeitigem Erhalt des geforderten Eigenschaftsprofils nur unzureichend abgeholfen.

Es waren daher eingefärbte POM-Formmassen zu entwickeln, in denen die bislang beobachtete Formaldehydemission wesentlich vermindert ist, wobei die bekannten vorteilhaften Eigenschaften von POM nicht beeinträchtigt sind.

Die Aufgabe wird insbesondere dadurch gelöst, daß als Basismaterial für die eingefärbte POM-Formmasse ein Polyacetal-Copolymer verwendet wird, das durch Anwendung einer Protonensäure zur Initiierung der Polymerisation hergestellt wird.

Die Erfindung betrifft daher eine eingefärbte Formmasse aus Polyacetal-Copolymer, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacetal-Copolymer im wesentlichen aus Oxymethylen- und Oxyethylenenheiten besteht, bei der Herstellung des Polyacetal-Copolymers eine starke Protonensäure als Initiator verwendet wurde und die Emission von Formaldehyd aus der eingefärbten Formmasse geringer ist als aus einer Formmasse bei der das Polyacetal-Copolymer unter Verwendung einer Lewissäure als Initiator hergestellt wurde.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Verringerung der Formaldehydemission eingefärbter Formmassen aus Polyacetal-Copolymer, dadurch gekennzeichnet, daß Farbstoffe ausgewählt aus Weiß-, Schwarz- und Farbpigmenten einem Polyacetal-Copolymer zugesetzt werden, das im wesentlichen aus Oxymethylen- und Oxyethylenenheiten besteht, wobei zur Herstellung des Polyacetal-Copolymers als Initiator eine starke Protonensäure verwendet wurde sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen eingefärbten Formmasse zur Herstellung von Formteilen mit einer Formaldehydemission von weniger als 20 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg.

Es wurde gefunden, daß eingefärbte Formmassen aus POM-Copolymeren, die unter Verwendung starker Protonensäuren zur Initiierung der Polymerisation hergestellt wurden, überraschenderweise weit geringere Emissionen aufweisen als solche, die unter Verwendung von Lewis-Säuren als Initiatoren hergestellt wurden.

Die als Basismaterial für die eingefärbten POM-Formmassen verwendeten POM-Copolymere weisen im wesentlichen Oxymethylen- und Oxyethylenenheiten in der Polymerkette auf. Der Anteil der Oxyethylenenheiten an den Struktureinheiten der Polymerkette beträgt 0,1 bis 10 mol-%, vorzugsweise 1,0 bis 2,5 mol-%. Der Schmelzindex MFI, gemessen nach ISO 1133 bei 190 °C und 2.16 kg Auflagegewicht, beträgt 1 bis 75 g/10 min, bevorzugt 13 bis 50 g/10 min und besonders bevorzugt von 25 bis 35 g/10 min. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts bestimmt durch GPC liegt beträgt mindestens 5000 g/mol und höchstens 100000 g/mol.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden POM-Copolymere erfolgt über eine Mischung aus Trioxan und einem zyklischen Ether oder zyklischen Acetal, vorzugsweise Dioxolan oder Ethylenoxid, der ein Dialkylformal, vorzugsweise Methylal, zur Einstellung des Molekulargewichts zugesetzt ist. Die zugesetzte Menge an Dialkylformal beträgt 3,4 bis 34 mmol bezogen auf die gesamte Monomermischung. Dem Reaktionsgemisch wird eine starke Protonensäure, insbesondere ausgewählt aus Heteropolysäuren, Perchlorsäure und Perfluoralkansulfonsäuren oder deren Derivate zur Initiierung der Polymerisation hinzugefügt. Dabei sind Perfluoralkansulfonsäuren, insbesondere Trifluormethansulfonsäure bevorzugt. Die Initiatormenge beträgt im allgemeinen 0,01 bis 1,0 ppm bezogen auf die gesamte Monomermischung. Vorzugsweise werden 0,03 bis 0,4 ppm, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,2 ppm an Initiator verwendet. Es ist vorteilhaft, den Initiator mit einem inerten Lösungsmittel und/oder dem als Kettenüberträger verwendeten Dialkylformal und/oder dem Comonomer zu vermischen und mit dieser Mischung die Polymerisation zu initiieren.

Das bei der Polymerisation gewonnene POM-Copolymer wird nach den bekannten Verfahren von instabilen Endgruppen befreit, gewaschen und getrocknet.

Die erfindungsgemäßen eingefärbten POM-Formmassen werden hergestellt, indem man das POM-Copolymer mit Farbmitteln und den gewünschten Stabilisatoren vermischt und die Mischung anschließend granuliert.

Die erfindungsgemäßen eingefärbten POM-Formmassen enthalten vorteilhaft 90 bis 99,8 Gew.-% POM-Copolymer, das mit einer starken Protonensäure oder deren Derivat als Initiator hergestellt wurde, 0,1 bis 3,0 Gew.-% Farbmittel und 0,1 bis 10 Gew.-% ausgewählte Stabilisatoren und Hilfsstoffe. Bei Bedarf können der Formmasse zudem auch Verstärkungs- und Füllstoffe beigemengt werden.

Als Stabilisatoren und Hilfsstoffe können die in POM üblichen Zuschlagsstoffe wie Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Entformungshilfen, Säurefänger, stickstoffhaltige Costabilisatoren und Nukleierungsmittel entweder einzeln oder als Gemisch enthalten sein.

Als Farbmittel können beliebige anorganische Pigmente wie Titandioxid, Ultramarinblau, Kobaltblau und andere, organische Pigmente und Farben wie Phthalocyanine, Anthrachinone und andere, oder Ruß entweder einzeln oder als Gemisch oder zusammen mit polymerlöslichen Farbstoffen eingesetzt werden. Überraschend zeigt sich nämlich, daß durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung der eingefärbten Polyacetal-Formmasse die Auswahl der Farbmittel nicht mehr auf die herkömmlichen besonders für Polyacetal, d.h. POM geeigneten Farbmittel beschränkt ist.

Die erfindungsgemäßen eingefärbten POM-Formmassen verfügen über eine wesentlich verminderte Emission. So beträgt die Formaldehydemission, gemessen an Platten der Wandstärke 1 mm nach 24 h Lagerdauer nach VDA 275 im allgemeinen weniger als 20 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg. Einige in POM-Copolymeren üblicherweise verwendete Stabilisatoren wie stickstoffhaltige Costabilisatoren und Säurefänger beeinflussen die Formaldehydemission. Bei gleicher Stabilisierung weisen die erfindungsgemäßen eingefärbten POM-Formmassen wesentlich geringere Emissionswerte auf als der Stand der Technik. Daher kann bei den erfindungsgemäßen eingefärbten POM-Formmassen die Zugabe von Stabilisatoren deutlich reduziert und somit Kosten gespart werden.

Unter Umständen kann es außerdem vorteilhaft sein, die Farbstoffe vor der Vermischung mit dem Polyacetal-Copolymer mit einem Überzug zu versehen, der 3 Gew.-% oder mehr, bezogen auf die Menge des Pigments, eines Alkalimetalsalzes einer Fettsäure mit mindestens 12, vorzugsweise 12 bis 30 Kohlenstoffatomen enthält, beispielsweise ein Natrium- oder Kaliumstearat. Auf diese Weise kann die Emissionsneigung von eingefärbten Polyacetal-Copolymeren weiter vermindert werden.

Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formmassen entsprechen den üblichen Anforderungen an POM-Handelsprodukte, so daß die für POM üblichen Anwendungsfelder und Verarbeitungstechniken ohne Einschränkung genutzt werden können.

Besondere Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäßen Formmassen sind Innenausstattungen und Verkleidungen von Verkehrsmitteln wie Automobile, Flugzeuge etc., Haushaltswaren, Spielzeugartikel, Babyartikel sowie elektronische und elektrotechnische Bauteile und Geräte. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von emissionsarmen Apparaturen und Instrumenten, oder Teilen davon, für medizinische Anwendungen.

Beispiele

In den anschließenden Beispielen wurden die Materialeigenschaften nach folgenden Methoden bestimmt:

Schmelzindex (MFI) nach ISO 1133 bei 190 °C und 2,16 kg Auflagegewicht;

Zug-E-Modul nach ISO 527

Streckspannung nach ISO 527

Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179

Formaldehydemission: Aus den eingefärbten POM-Formmassen werden Platten der Wandstärke 1 mm gefertigt. Nach einer Lagerdauer von 24 h wurde die Formaldehydemission aus den Platten nach VDA 275 ermittelt (VDA Empfehlung Nr. 275, Dokumentation Kraftfahrwesen e.V. Juli 1994).

Die Ergebnisse der Materialprüfung der folgenden Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

In den Beispielen wurden folgende Pigmentmischungen verwendet:

Pigmentmischung (1): bestehend aus 53 Gew.-% Titandioxid, 39 Gew.-% Renolschwarz, 6,3 Gew.-% Titanorange und 1,7 Gew.-% Ekea Rot.

Pigmentmischung (2): bestehend aus: 39,3 Gew.-% Manganviolett VM 40, 4,4 % Titandioxid, 54,7 % Elfenbeinschwarz 64, 1,6 % Ultramarinblau 53

Erfindungsgemäßes POM-Copolymer

In einem Batch-Reaktor wurden bei einer Temperatur von 80 °C und einem Druck von ca. 1 bar 96,6 Gew.-% Trioxan, 3,4 Gew.-% Dioxolan und 1000 ppm Methylal vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden 0,2 ppm Trifluormethansulfonsäure gelöst in 500 ppm Methylal hinzugegeben. Die Mengenangaben sind auf die gesamte Monomermisschung bezogen. Nach einer Induktionszeit von 30 Sekunden begann die Polymerisationsreaktion. Das gebildete Rohpolymer wurde in einer Wasser/Triethylamin-Mischung suspendiert und danach bei 170 °C in einer Wasser/Methanol (10/90) Mischung hydrolysiert. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fiel das Polymer als feines Pulver aus. Das Polymer wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Vergleichs-POM-Copolymer

Entsprechend den Reaktionsbedingungen in Beispiel 1 wurden 96,6 Gew.-% Trioxan, 3,4 Gew.-% Dioxolan und 800 ppm Methylal vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden 30 ppm BF_3 , bezogen auf die gesamte Monomermisschung, hinzugegeben. Die Polymerisationsreaktion setzte nach einer Induktionszeit von 20 s ein. Das Polymer wurde entsprechend dem erfindungsgemäßen Basismaterial aufgearbeitet.

Beispiel 1

Das erfindungsgemäße POM-Copolymer wurde mit 1 Gew.-% Pigmentmisschung 1 und mit 0,1 Gew.-% Licowax C (Hersteller: Clariant AG), 0,1 Gew.-% Calciumcitrat und 0,1 Gew.-% Irganox 1010 vermischt. Aus der Mischung wurde Granulat hergestellt, aus dem im Spritzgußverfahren die Prüfkörper für die Bestimmung des Zug-E-Moduls, der Streckspannung und der Kerbschlagzähigkeit sowie die Platten zur Ermittlung der Formaldehydemission geformt wurden.

Beispiel 1a

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß das erfindungsgemäße POM-Copolymer mit dem Anhydrid der Trifluormethansulfonsäure initiiert wurde.

Vergleichsbeispiel 1

Das Vergleichs-POM-Copolymer wurde mit 1 Gew.-% Pigmentmischung 1 und mit Antioxidans, Säurefänger und Additiven entsprechend ihren Anteilen im Beispiel 1 vermischt. Aus der Mischung wurde Granulat hergestellt, aus dem im Spritzgußverfahren die Prüfkörper für die Bestimmung des Zug-E-Moduls, der Streckspannung und der Kerbschlagzähigkeit sowie die Platten zur Ermittlung der Formaldehydemission geformt wurden.

Beispiel 2

Das erfindungsgemäße POM-Copolymer wurde mit 1 Gew.-% Pigmentmischung 2 und mit 0,1 Gew.-% Licowax C, 0,1 Gew.-% Calciumcitrat und 0,1 Gew.-% Irganox 1010 vermischt. Aus der Mischung wurde Granulat hergestellt, aus dem im Spritzgußverfahren die Prüfkörper für die Bestimmung des Zug-E-Moduls, der Streckspannung und der Kerbschlagzähigkeit sowie die Platten zur Ermittlung der Formaldehydemission geformt wurden.

Vergleichsbeispiel 2

Das Vergleichs-POM-Copolymer wurde mit 1 Gew.-% Pigmentmischung 2 und mit Antioxidans, Säurefänger und Additiven entsprechend ihren Anteilen im Beispiel 2 vermischt. Aus der Mischung wurde Granulat hergestellt, aus dem im Spritzgußverfahren die Prüfkörper für die Bestimmung des Zug-E-Moduls, der Streckspannung und der Kerbschlagzähigkeit sowie die Platten zur Ermittlung der Formaldehydemission geformt wurden.

Beispiel 3

Das erfindungsgemäße POM-Copolymer wurde mit 1 Gew.-% Pigmentmischung 1 und mit 0,1 Gew.-% Licowax C und 0,1 Gew.-% Melamin vermischt. Aus der Mischung wurde Granulat hergestellt, aus dem im Spritzgußverfahren die Prüfkörper für die Bestimmung des Zug-E-Moduls, der Streckspannung und der Kerbschlagzähigkeit sowie die Platten zur Ermittlung der Formaldehydemission geformt wurden.

Vergleichsbeispiel 3

Das Vergleichs-POM-Copolymer wurde mit 1 Gew.-% Pigmentmischung 1 und mit Additiven entsprechend ihren Anteilen im Beispiel 3 vermischt. Aus der Mischung wurde Granulat hergestellt, aus dem im Spritzgußverfahren die Prüfkörper für die Bestimmung des Zug-E-Moduls, der Streckspannung und der Kerbschlagzähigkeit sowie die Platten zur Ermittlung der Formaldehydemission geformt wurden.

	Schmelzindex g/10 min	Zug-E-Modul N/mm ²	Streckspannung N/mm ²	Kerbschlagzähigkeit mJ/mm ²	VDA 275* mg/kg
POM-Copolymer erfindungsgemäß	27	-	-	-	-
Vergleichs- POM-Copolymer	27	-	-	-	-
Beispiel 1	25	2800	64	7	17
Beispiel 1a	26	2750	66	6,5	15
Vergleichs- beispiel 1	24	2920	66	6,5	43
Beispiel 2	26	2770	64	7,5	15
Vergleichs- beispiel 2	27	2890	65	7	63
Beispiel 3	23	2770	64	7	8,5
Vergleichs- beispiel 3	24	2900	66	6,5	24

* Formaldehydemission nach VDA 275

Zusammenfassung

Eingefärbte Formmassen aus Polyacetal-Copolymer, wobei das Polyacetal-Copolymer im wesentlichen aus Oxymethylen- und Oxyethyleneinheiten besteht und bei der Herstellung des Polyacetal-Copolymers eine starke Protonensäure als Initiator verwendet wurde, haben eine Emission von Formaldehyd die geringer ist als die aus einer vergleichbaren Formmasse bei der das Polyacetal-Copolymer unter Verwendung einer Lewissäure als Initiator hergestellt wurde. Die Formaldehydemission beträgt im allgemeinen weniger als 20 mg/kg, vorzugsweise weniger als 10 mg/kg.

